

Д. В. Прищепенко, канд. техн. наук, ст. преп.,
Э. Т. Крутько, д-р техн. наук, проф. (БГТУ, г. Минск)
Л. Б. Якимцова, канд. хим. наук, доц. (БГУ, г. Минск)

О РАЗРАБОТКЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Одним из важнейших условий успешного развития современной техники является дальнейшее совершенствование полупроводниковой микроэлектроники, повышение ее эффективности и качества выпускаемой продукции.

Качество получаемых микроэлектроники в значительной степени зависит от электрофизических и других свойств применяемых материалов, в том числе и полимерных.

Среди разрабатываемых и нашедших в настоящее время практическое применение термостойких полимеров для микроэлектроники особый интерес представляют полиимиды. Это термостойкие полимеры, обладающие высокой термо- и радиационной стойкостью, хорошими механическими и электрическими показателями, сохраняющимися в широком температурном интервале [1].

Химическое строение полиимидов определяет их свойства, позволяя использовать их в различных областях. Их получают взаимодействием диангидридов с диаминами. На первой стадии получается полиамидокислота, которая в дальнейшем циклизуется с отщеплением воды в полиимид. Самое широкое распространение получили полиимиды на основе ароматических диангидридов и диаминов. Однако, полиимиды на их основе труднорастворимы и имеют температуру размягчения выше чем температура их термической деструкции, что накладывает ряд ограничений в их применении.

Одним из методов обхода данных ограничений является регулирование свойств полиимидных полимеров варьированием химического строения диангидридной или диаминовой составляющей макромолекулы. Замена ароматического диангидридного фрагмента полимерной цепи полиимида на циклоалифатический позволяет получать материалы с термической устойчивостью, практически на уровне чисто ароматических систем, но способные размягчаться ниже температур их термического разложения и растворяться в ряде органических растворителей.

Растворимые полиимиды являются важными полимерными материалами, которые находят перспективные применения в различных отраслях благодаря их уникальным свойствам.

Так, разработки полиимидов с циклоалифатическими фрагментами, обладающими способностью размягчаться ниже температуры

термической устойчивости и растворяться в органических растворителях в отличие от ароматических, имеющих температуры размягчения превышающие их температуры термической устойчивости, может обеспечить значительные технологические преимущества при их переработке и в этой связи делают их более предпочтительными для ряда областей применения.

Создание технологии получения пленкообразующих сетчатых полиимидов и формирование на их основе пленок и покрытий позволит создавать полиимидные материалы и функциональные слои с улучшенной химической устойчивостью, механическими характеристиками, формоустойчивостью при высоких температурах, фоторезистивными и другими ценными эксплуатационными свойствами.

Важным фактором при использовании полиимидных тонкопленочных материалов и покрытий является адгезионная прочность полимеризационного слоя к металлическим слоям и полупроводниковым субстратам. При этом улучшение адгезионных показателей достигается не только за счёт подготовки поверхностей субстратов, но и путем создания полиимидных композиций с хорошей адгезионной способностью, способных обеспечить высокое разрешение, бездефектность, хорошую планаризирующую способность, химическую инертность, имеющих повышенную устойчивость к воздействию окружающей среды.

Наиболее распространённый способ получения линейных пленкообразующих ароматических полиимидов 2-х стадийный.

Первая стадия – низкотемпературная конденсация диангидридов тетракарбоновых кислот с диаминами в полярных апротонных растворителях, приводящая к образованию форполимера – полиамидокислоты, из которой формируют тонкослойные изделия (пленки, покрытия, волокна), с последующей второй стадией – их термической циклодегидратацией с получением полиимидной структуры

Касаясь научного аспекта проблемы двухстадийного способа синтеза полиимидов, необходимо отметить, что, несмотря на многочисленные исследования в данной области, вплоть до настоящего времени остаются недостаточно изученными многие вопросы, касающиеся как механизма и закономерностей синтеза, так и взаимосвязи химического и пространственного строения со структурой, физико-механическими и другими эксплуатационными характеристиками полиимидов.

В этой связи до сих пор разработки новых технологических приёмов синтеза линейных и сетчатых полиимидов различного химического строения является задачей актуальной и необходимой не только для установления общих закономерностей поликонденсацион-

ных процессов, что внесёт существенный вклад в физико-химию полимеров, но и для создания концептуальных подходов к получению наиболее перспективных для промышленной реализации полиимидных материалов.

Полиимиды же сетчатого строения синтезируют, как правило, путём использования реакционноспособных олигомеров, содержащих наряду с ароматическими и имидными циклами группировки с ненасыщенными связями, способными при нагревании полимеризоваться с образованием термостойких полимеров без выделения летучих продуктов, а также путём введения в форполимер различных соединений, способных структурировать полимер линейного строения в процессе термической или химической циклодегидратации модифицированных полиамидокислот.

Плёнки и покрытия, получаемые на основе линейных полиимидов менее устойчивы к действию агрессивных сред, разрушаются под действием кислот и щелочей, их термическая стабильность в ряде случаев ниже, чем у соответствующих полиимидов сетчатого строения.

На их основе сложно реализовать технологию получения толстостенных изделий из-за выделяющихся в процессе циклодегидратации воды и остатков растворителя, приводящих к дефективной структуре изделия.

Однако сетчатые полиимиды обладают более высокой химической и термической стойкостью по сравнению с линейными и в отличие от них они более жёсткие и не образуют плёнки и волокна.

Формирование же сетчатой структуры в линейных полиимидсах ароматического строения при сохранении их способности к пленкообразованию возможно за счёт модификации форполимера (полиамидокислоты) полифункциональными олигомерами с последующим удалением растворителя из системы и термической твердофазной циклодегидратации.

Такой подход открывает принципиальную возможность целенаправленно регулировать свойства полиимидных материалов и покрытий на их основе, поскольку хорошо известно, что физические свойства любых структурированных полимеров существенно зависят от химической природы, плотности и регулярности расположения поперечных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Использование полиимидов в процессе фотолитографии / Э. Т. Крутько, М. В. Журавлева, А. А. Мартинкевич, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2016. – № 4 (186). – С. 59-66.